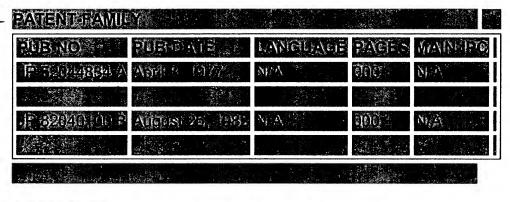


EATEN BASSIGNED RANSAISANI

PROPERTODAYAY ISYOS PAGES SON (Santambar



NUMBER (EACH) EXPERIENCE IN THE CONTROL OF THE

ASSESSED FOR THE PARTY OF THE P

phosphate glass borter what is cored layers glass contacted

BASIC-ABSTRACT:

Glass laminates prepn. is characterised by solidifying lig. photosensitive compsn. layer (I) (having thickness 1-500 times the total of the thickness of the glass sheets), sandwiched between two inorganic glass sheets of 25-250 mu thickness by irradiating with active rays. Inorganio glass is silicate, borate, phosphate chalcogenide, glass, etc. Glass of desired thickness is obtd. by passing glass through a slit, grinding it or etching it with hydrogen fluoride, etc.

Compsn. (I) comprises (1) mixts. of 30-100% unsatd. polyesters having mol. wt. 70-5000 formed from styrene, divinyl benzene, (meth)acrylic acid, etc. and polyvalent alcohols and 0-7% of polymers having mol. wt. of 5000-100,000; (2) 0.01-5 pts. of photopolymerisation initiators, (3) 0-1 pt. of thermal polymerisation inhibitors and 0-10 pts. of colouring materials.

Prod. has excellent adhesion, abrasion resistance, hardness and impact resistance and is strain-free and bubble-free.

DERWENTEOLASS ASSAGN DELYS

ORBODES AGSTONE, AGSTONES AND ACT SERVALS

Notingularia of ores of the case of the cas



願

昭和50年9月1日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

そわせかラス積層体

2. 発 明

神奈川県平塚市八幡1200番地 関西ペイント株式会社技術本部内

Æ 名

ット♪ 勉 (外1名)

3. 特許出願人

住

所

兵凪県尼崎市神崎365番地

4,

関西ペイント株式会社

代表者 坂

4. (理

> 住 所

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

電 話 (211) 4501~3番

(6222) 弁理士

5. 添附割類の目録

(1) 明 細 審

1 通 1 逝

50 109450

50. 9. 11

名

1 逝

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-44834

43公開日 昭 52. (1977) 4. 8

②1特願昭 50-109456

昭知. (1974 9. 1/ (22)出願日

審査請求

(全7頁)

庁内整理番号 7106 41

52日本分類 Z/ B5

51) Int. C12 *

CO3C 27/00 B32B 17/00 識別 記号

98 .

1.発明の名称

合わせガラス積層体

2.特許請求の範囲

2枚の無機ガラス体シートにはさまれた、液状 終光性樹脂組成物の層を活性光線の照射により固 形化した積層体において、ガラス体シートの厚さ・ がいずれも 25~250 A であり、該 液状 感光性 樹脂 組成物の層の厚さが2枚の無機ガラス体シートの 厚さの合計の1~500倍であることを特徴とする 合わせガラス積屑体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2枚の薄い無機ガラス体シートとそ れにはさまれた活性光線にて固化せしめられた世 脂屑とからなる、 樹脂層を主体に 様成された合わ せかラス徴層体に関する。

液状感光性樹脂を用いて2枚のガラス糖を接着 し、衝撃時にガラス破片の飛散を防止した合わせ ガラスは公知である。しかしとれらの合せガラス は、世脂皮態よりもガラス板の厚さが非常に大き

いものであり、ガラス破片の飛散は防止し得ても、 耐衝撃性、軽量性(みかけ比重)、異形品の作り やすさ、加工のしやすさ、低伝熱性などにおとる 欠点があり、用途が限定されていた。また、常温 で固体のポリピニルプチラール世脂を2枚のガラ ス板の間で熱圧着して、ガラス板の接着剤として 用いたものが知られているが、樹脂膜に比してガ ラス板が厚く、この合せガラスは上記のものと同 様の欠点を有している。またポリピニルブチラー、 ル樹脂皮態に比してガラス板の厚さが薄い場合に は、接着時に発生する世脂皮膜表面の応力に比し てガラス板の強度が小さいことから接着時にガラ ス板がひずんで正確な形状の積層板が得られ難い かもしくはガラス板に内部応力が残存して積層板 の強度が小さいこと、世脂皮肤とガラス板の間の 接着強度の劣ることなどの難点があり、さらには 両者の界面に気泡が生じやすいことなどの問題が あつて実用的でなかつた。

またポリアクリル酸エステルからなる 有機ガラ ス(プレキシガラス)の単板に付接着に伴なり上

3/31/05, EAST Version: 2.0.1.4

特開昭52-44834 (2)

記のような難点はないが表面硬度、耐磨耗性、表面運賃性(非帯電性)、耐汚染性、耐薬品性など におとる欠点がある。

本発明の目的は、従来の無機ガラスの長所である表面便度、耐摩耗性、表面導電性、耐汚染性、耐薬品性を損りことなく、プレキシガラスの長所である耐衝撃性、軽量性、異形品の作りやすさ、易加工性、低伝熱性などの性質を合せ持つ全く新規な積層板の製造方法を提供することにある。

すなわち本発明は、2枚の無機ガラス体シートにはさまれた、液状感光性御脂組成物の層を活性光線の照射により固形化して積層体を製造する方法において、該無機ガラス体シートの厚さがいずれる25~250 m であり、該液状感光性御脂組成物の層の厚さが2枚の無機ガラス体シートの厚さの合計の1~500倍であることを特徴とする積層体である。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、可とう性のある 25~250 µ の厚さの 2 枚の無機ガラス体 シートに該ガラス体シートの厚さの合計の1~500 倍の厚さの液状感光性樹脂組成物の屬をはさみ、活性光線にて固化せしめることにより、ガラスなシートにひずみを残すことなく、樹脂屬とガラス体シートとの接着性のすぐれた、気泡などの欠解を含まない、樹脂屬を主体として構成された積層体が容易に製造でき、この積層体は目的とする機能を満足することを見出した。これらの詳細について以下にのべる。

とになるので好ましくない。

無機ガラス体シートとしては公知の材質のものでよく、ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、カルコゲナイトガラスなどが用いられる。

これらの無機ガラス体より厚さ 25~250μのシートを製造するには、溶融ガラスを細長状スリットを通して引き抜いて膜状とし、ただちにその源状ガラスの側端を強制冷却する方法、目的とする厚さよりも厚いガラス板を研磨するかフッ化水素酸などで化学的に腐食する方法、層状とした粉末ガラスを焼結させる方法などを適用することができる。

液状感光性樹脂組成物としては 0.1~5.0 mol/ by 望ましくは 0.3~3.0 mol/ by の重合可能なエチレン 性不飽和基を有し、25 でにおける粘度が 0.1 ~ 10000ポイズ望ましくは 1~3000ポイズのも のが用いられる。重合可能なエチレン性不飽和基 夢度が 0.1 mol / by 未満の場合には、 感光性が低 く固形化に長時間を必要とし実用的でない。5.1 mol 一をこえる場合には、液状皮光性樹脂組成物の貯蔵安定性不良かよび固形化時の収縮による密発性不良などの欠点を生じるかそれがある。 25 ℃における粘度が 0.1 ポイズ未満の場合には、一般に組成物の平均分子量が 低いために、液状感光性樹脂組成物を固形化せしめても、充分に強とした様 層体の 35 ℃における 粘度が 10000 ポイズを しんな場合には、加熱したとしても 前動性に乏 く、平滑 な表面を形成させて無機 ガラス体シートと密着させる工程が困難になる。

液状感光性鬱脂組成物は、2枚の無機ガラス体シートの厚さの合計の1~500倍、窒ましち5~20倍の厚さの層として用いられる。液状を計りを調査が2倍未満であると計算性、軽量性、異形品の作りやすさ、加工のして動性、が充分でなく本発明の目的を達するととが財政なった。500倍をこえると液状感光性樹脂和成物の光照射による固形化に長時間を要し実用的でない。

本発明において用いられる液状感光性御脂組成 物は、1分子につき1~5個の重合可能なエチレ ン性不飽和基を有する分子量70~5000の化合物 (以下、不飽和化合物と称する)単独あるいはそ れら2種以上の化合物の混合物(以下「不飽和化 合物」と略す)30~100%(重量%、以下同様) と該不飽和化合物と相容性を有する数平均分子量 5000~100000の高分子量重合体(以下「高分子 化合物」と略す)0~70%との混合物100 重量 部あたり、光重合開始剤 0.01~5部、熱重合禁止 削0~1部および着色材0~10部からなるもので ある。不飽和化合物または高分子化合物の化学構 浩については前記以外にとくに制限を設ける必要 はないが、無機ガラス体シートとの接着強度をと くに装しく高めることが発ましい場合には、カル ポキシル基、ヒドロキシル基、エーテル基などの 依性羔を、たとえばカルポキシル基の場合におい て 組成 物 の 酸 価 が 5 ~ 2 0 0 とな る 程 彦 に 含 有 せ し めることにより目的を達することができる。それ ぞれの成分としては公知のものでよく、 例示する と下記のようなものがあるが、本発明はこれらに よつて限定されるものではない。

すなわち不飽和化合物としては、スチレン、ジ ピニルペンセン、αーメチルスチレンなどの芳香 族ピニル化合物類;アクリル酸、メタクリル酸な どのエチレン性不飽和カルポン酸類;プチル(メ タ) アクリレート、2ーエチルヘキシル(メタ) アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレー ト類:2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレー ト、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリアル キレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど の反応性ー官能(メタ)アクリレート類;エチレ ングリコールツ(メタ)アクリレート、プロピレ ングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメ チレングリコールツ(メタ)アクリレート、ポリ アルキレングリコールジ(メタ) アクリレート、 トリメチロールプロルントリ(メタ)アクリレー トなどのグリコールもしくは多価アルコールと(メタ)アクリル酸どのエステル化物である多官能 (メタ)アクリレート類:無水マレイン酸、マレ

イン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸 などの不飽和シカルポン酸類の少なくとも、1種 と多価アルコールとのエステル化により得られる 不飽和ポリエステル類;1分子につきグリシジル 基を 2 ~ 10 個有する化合物:例えばエピコート 828. 1001,1004 (シエルケミカル社製、商品名)、 **グリシジル(メタ)アクリレートのラジカルテロ** マー化物などと(メタ)アクリル酸などのエチレ ン性不飽和カルポン酸との付加反応によつて得ら れるポリ不飽和エポキシド類、多価イソシアネー トとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと の付加反応によつて得られる1分子につき2~4 個のエチレン性不飽和基を有するポリウレタン類 ; クリンソル(メタ)アクリレート、テトラヒド ロフルフリル(メタ)アクリレートなどの開環重 合可能な基を有するエチレン性不飽和化合物の開 環重合体もしくはそれらの少なくとも1 種を成分 とする開環共重合体がある。それらは単独でもよ く、また相評性のあるもの2種以上を混合して用 いることもできる。

高分子化合物としては、(メタ)アクリル酸もしては、(メタ)アクリル酸は大きなはそれらのエステルの単独重合体もしいは、企業を成分とする単独重合体もしくは共重合体、酢酸ピニルもしくはプロピオン酸ピニルの重合体、それらとエチレンとの共重合体、それらの(共)重合体のけん化物、エチレンセルロースではアートなどのエステートフタレートなどのエステートスにはピスフエノールム、エピクテルない、たとえばピスフエノールム、エステルなが用いい、総状ポリアミド、線状ポリエステル等が用いられる。

光重合開始剤としてはベンソイン、アセトイン、 などの a - カルボニルアルコール類; ベンゾイン メチルエーテル、ベンソインエチルエーテル、ベ ンソインイソプロピルエーテル、アニソインエチ ルエーテル、ピパロインエチルエーテルなどのア シロインエーテル類; a - エチルベンソイン、 a - メトキシベンソインなどの a - 置換アシロイン 類などが好適であり、その他多核キノン類、メル

明プラスチックス、木材、陶磁器など不透明のも の以下「支持体A」と略す)の上に重ねて置き、 ついでガラスシートAの表面の全部もしくは一部 を包囲するように、ほぼ一定で目的とする層に対 "応する厚さのスペーサー(たとえば加硫ゴム、発 泡プラスチックス、金属などからなるもの)を、 支持体AまたはガラスシートAに接して配置する。 とのスペーサーによつて包囲された部分の内部に 液状感光性健脂組成物を流し込んでほぼ目的とす る厚さもしくはこれをこえる厚さの層を形成させ たのち、その層の表面のなるべく全部を得りこと ができる大きさの第2の無機ガラス体シート(以 下「ガラスシートB」と略す)を、上記層との間 に気泡を残存せしめたいように、たとえば一側端 から始めて徐々に接触面積を増加させるなどの手 順によりかぶせる。 組成物の層を目的の厚さに保 持するため必要を場合には、ガラスシートBの上 にさらに第2の支持体(活性光静に'対して透明も しくは不透明のもの。支持体Aが不透明である場 合には透明であることを要する。以下「支持体 Bj

と略す)をのせて圧着する。支持体目は、また、 ガラスシートBを液状感光性世脂組成物の層に重ね合せる前に、ガラスシートBを密着させて一体 としておいてもよい。

各ガラスシートをそれぞれ支持体に密着させるため必要ならば、両者の間にそれらの表面を漂らしやすい液体(水、クリセリン、スショールなど)を少量がしこんで薄層を形成させるか、支持体の要所に負通孔を設けてその部分を減圧しガラスシートを吸引するなどの方法を用いることができる。ガラスシートAおよびBにはさまれた液状感光

来公旬の合せガラスと異なつて液状感光性樹脂組成物の層の厚さを著しく大にすることも可能なので、その層の内部に着色セロファンなどのシート状物はもちろん、粒状物、糖状物、解酵物、綿状物などの立体的な異物を埋めこととば染料の形を多量にを発明のにたとえば染料くととができるから、本発明による後層体を建築・構造物の部材、家具・什器類、機械類の部分、装飾・扱っ物などとは磁気的効果を随意に発揮させることができる。

本発明の積層体は、その体積の過半がガラスと 比較して一般に比重の小さい樹脂組成物によつて 構成されているため軽量性にすぐれており、しか も表面層が硬度および化学的安定度の高い無機が ラス体であるので、きわめて耐久性に富んでいる。 しかも液状感光性樹脂組成物の種類を選択して用 い、またその層の厚さおよび無機ガラス体シート の厚さを調節して組合せるととにより、剛性がき わめて着しいものからたわみ性に 唐むものに至る まで、音響的、熱的にも広範囲の物性を有するも のとするととができる。

次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例は本発明をそれに限定するものではない。なお実施例における部は重量部を示すものである。

不飽和化合物の合成例

合成例1

提拌棒、温度計、滴下ロート、冷却管および 密案ガス導入管をとりつけた2 ℓの4つロフラス コにキンリレンジイソシアネート 1889 (1 モル) を入れ、加湿しながら分子量約 1500のポリエチ レングリコール 7509を施下し、 窒素雰囲気中、 100でで 2 時間反応させた。 つぎに穿索ガスの送 入を止め、 反応容器内を80でに保ち、 ヒドロキノ ン 30m9を添加した 2 ーヒドロキシエチルメタク リレート 1439 (1.1 モル)を 押拌しながら30 分間で流下し、その後80でで4時間反応させ、 不飽和化合物 A (数平均分子量約2160)を 得た。

合成例 2

合成例3

播拌棒、避度計、水分留管および窒素ガス導入管をとりつけた 2 ℓ の 4 つロフラスコ に無水マレイン酸 1 2 7 9 (1.3 モル)、アジピン酸 3 7 8 9 (2.6 モル)、ジエチレングリコール 3 4 3 9 (3.2

モル)および 1 、 1 、 1 ートリメチロールプロペン 1739 (1.3 モル)を仕込み、 窒素ガス気筋中において 190~210 でわ 5 時間加熱し、 エステル化させて酸価 36 の 不能和化合物 C (数平均分子量約 1600) を得た。

合成例 4

3 部

実施例1

下記の物質を混合し液状感光性樹脂組成物(イ)を得た。(25℃での粘度;500ポイズ、エチレン・性不飽和基濃度;1.03mo1/Ep)

 不飽和化合物 A
 90 部注1)

 不飽和化合物 B
 6 部

 C A P 注1)
 2 部

 ペンソインエチルエーテル
 2 部

注1) セルロースアセチルフタレート(分子量約20000)300m×300m×6mのガラス板上に、150m×
150m×0.1mのガラス体シート A を置き、該ガラス体シート A の周辺に140m×10m×厚さ4mのカスケンレス解製のスペーサーを4本置き、スペーサーの囲いの中に液状感光性整距組成物(1)を游し込む。次に150m×150m×0.1mのガラス体シート B を液状感光性鬱脂組成物(1)と徐々に接触面療を増すようにしながらガラス体シート A と周辺をそろえて重ね合わせる。その上に300m×300m×5mの両面から2 kmの高圧水銀灯2個にて5分間

光照射して積層体を得た。該積層体を一かでに2時間保つて冷却した後、ハンマーで衝撃を加えるとハンマーと直接接触した部分にのみ傷がつき、ガラスの脱落は無かつた。(パンメル試験10点)また該積層体はガラス体シートを破損することなく、ドリルによる穴あけ、ノコギリによる切断等の加工が可能であつた(加工性テスト合格)。

実施(例2

下記の物質を混合し液状感光性衡脂組成物(口)を得た。(25℃での粘度; 4ポイズ、エチレン性不飽和基濃度; 3.0 mo 1/ bp)

 不飽和化合物 C
 7 2 部

 スチレン
 1 5 部

 グリンジルメタクリレート
 1 0 部

ガラス体シートの厚さを 0.23 m、ステンレス弾製のスペーサーの厚さを 0.7 m とし、液状感光性樹脂組成物として口を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、積層体を製造した。得られた積層体を試験したところ、パンメル試験 10、加工性テスト合

格であつた。

実施例3

下記の物質を混合して液状感光性樹脂組成物 いを得た。 (25 ℃ での粘度; 10 ポイズ、エチレン 性不飽和基濃度; 21 mo 1/ kg)

不飽和化合物 A
 6 3 部
 不飽和化合物 B
 1 0 部
 N K エステル 9 G 注3)
 2 5 部
 ペンプインインプロピルエーテル
 2 部

注3) 商品名、新中村化学辨製造品、ポリエチレン グリコール ♥ 4.0 0 ジメタクリレート

液状感光性鬱脂組成物川を用い、さらにこの組成物を研し込む際に、直径 1.5 m の着色したプラスチックス球 5 0 個を互いに重なり合わないように埋込んだ以外は実施例 1 と同様にして、積層体を製造した。得られた積層体は、美しい模様を呈しており装飾に用いることの出来るものであつた。

実施例 4

下記の物質を混合して液状感光性御脂組成物。 日を得た(25℃での粘度:10ポイズ、エチレン性 不飽和基濃度; 1.25 mol/ Eg)

ベングインエチルエーテル `

不飽和化合物 C 8 8 部

N-n-プトキシメチルアクリルアミド 10部 ペンパインエチルエーテル 2部

曲 率 半 径 3 0 cm の 円 節 面 状 に わん 曲 し た 3 0 0 m × 300m×6mのガラス板を支持体 A とし、その凹 面を上向きにして保持し、その上に200m×200 #×0.03# のガラスシートAをグリセリンで深ら したものを密粛させ、 210m×10m×6m のゴムベ ルトをガラスシートAの周囲の支持体Aの表面に 接着してスペーサーとした。支持体Bとして下面 が曲率半径 30 ☎ の円柱面状にわん曲し 1 ☎ 化 1 個 の割合で吸引装置に接続された直径1平の貫通孔 を有するステンレス郷製の板状体を用い、その表 面に ガラスシート A と同大の ガラスシート B を吸 引して密着させたものを、双方のガラスシートの 緑がそろりよりに対向させて圧着した。とのよう たして形成された曲面板状の空間部分に、スペー サーを貫通させた注射器を用い、別の注射針を通 じて空気を排出しながら上記組成物料を注入して

特別 昭52-44834(7)

気泡が残らないように充てんした。

実施例5

下記の物質を混合して液状感光性樹脂組成物 対を得た。(25 ℃での粘度; 3000ポイズ、エチ レン性不能和基濃度; 0.7 町/m o 1)

不飽和化合物A

50部

不飽和化合部B

10部

CAP(実施例1参照)

3 5 部

・ベンソインエチルエーテル

. 5 部

290m×290m×003m のガラス体シートをグリ セリンでそれぞれ密着させた300m×300m×6m のガラス板支持体2枚をガラス体シートの面が24 m の間隔でむき合うように底部、両側部にスペー サーをはさんで垂直に固定し、2枚のガラス体シートとスペーサーとで囲まれた部分に上部から加 源した液状感光性樹脂組成物的を気泡が入らないように静かに流し込む。2枚のガラス板の両面から、2個の2KWの高圧水銀灯で15分間光照射して積層体を得た。得られた積層体を試験したところ、ペンメル試験10、加工性テスト合格であつた。実施例6

下記の物質を混合して液状感光性後 脂組成物 いを得た (25 c の粘度; 1500ポイズ、エチレン 性不飽和基濃度; 1.9 mol/ kg)

不飽和化合物 D

79部

2-ヒドロキシルエチルメタクリレート 20部

ベンゾインイソプロピルエーテル

1部

290m×290m×0.03mのガラス体シートをグリセリンで密着させた300m×300m×6mのガラスを支持体と、290m×290m×0.10mのガラス体シートをグリセリンで密着させた300m×300m×4mのステンレスを支持体とをガラス体シートの面が2mの間隔で向き合うように底部、両側部にスペーサーをはさんで直立させて固定し、2枚のガラス体シートとスペーサーとで囲まれた部分

に上部から液状感光性樹脂組成物()を静かに流し込んだ後、ガラス板の面から200Wの赤外勢ランプで10分間加熱し、流動性を高めて脱泡した。つぎに、ガラス板支持体の側から2KWの高圧水銀灯で2分間光照射して積層体を得た。得られた積層体を試験したところ、ペンメル試験10、加工性テスト合格であつた。

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

住所 神奈川県平塚市入館 1200 番地 関西ペイント株式会社技術本部内

氏 名

70 位 67 5

(2) 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内 3丁目 4 番 2 号 氏 名 (1615) 弁理士 秋 元 不 二 三

特許出願人 関西ペイント株式会社

代理人 秋 元 輝 雄

同 秋 元 不二三